

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-228654

(43)公開日 平成11年(1999) 8 月24日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 G 18/00
C 0 8 L 75/04
C 0 9 D 175/04

識別記号

F I
C 0 8 G 18/00 C
C 0 8 L 75/04
C 0 9 D 175/04

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-52741

(22)出願日 平成10年(1998) 2 月18日

(71)出願人 000230135
日本ポリウレタン工業株式会社
東京都港区虎ノ門1丁目2番8号
(72)発明者 森島 剛
神奈川県横浜市保土ヶ谷区狩場町422-14
(72)発明者 村上 俊介
神奈川県横浜市港北区綱島東3-5-37
(72)発明者 笹原 俊昭
神奈川県横浜市瀬谷区本郷3-42-16
(72)発明者 小西 伸
神奈川県藤沢市遠藤1893-8

(54)【発明の名称】 水性塗料用ポリウレタン系エマルジョン及びそれを用いた水性塗料

(57)【要約】

【課題】 水性プラスチック塗料のビヒクルに用いられるポリウレタン系エマルジョン、及び、強靱で、密着性、耐水性に優れ、塗装時の作業性が良好な水性塗料を提供する。

【解決手段】 (A) ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールから選択されるポリオール、
(B) 鎖延長剤、(C) カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物、(D) 有機ポリイソシアネート、
(E) 中和剤を反応させて得られるポリウレタン系ポリマーの水系エマルジョンであって、該水系エマルジョンの最低成膜温度が35℃未満であり、該ポリマーの測定温度25℃における乾式フィルムの鉛筆引っかかり値、引張試験における破断時の強度、伸びがそれぞれ、HB以下、10~1200MPa、100~1500%であることを特徴とする水性プラスチック塗料用ポリウレタン系エマルジョン、及び、前述のポリウレタン系エマルジョンを用いた水性塗料により解決する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールから選択されるポリオール、

(B) 鎖延長剤、(C) カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物、(D) 有機ポリイソシアネート、

(E) 中和剤を反応させて得られるポリウレタン系ポリマーの水系エマルジョンであって、該水系エマルジョンの最低成膜温度が35℃未満であり、該ポリマーの測定温度25℃における乾式フィルムの鉛筆引っかかり値、引張試験における破断時の強度、伸びがそれぞれ、2B以下、1～120MPa、100～1500%であることを特徴とする水性塗料用ポリウレタン系エマルジョン。

【請求項2】 請求項1記載のポリウレタン系エマルジョンを用いた水性塗料。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、柔軟で、密着性、耐水性に優れ、塗装時の作業性が良好な水性塗料に用いられるポリウレタン系エマルジョン及びそれを用いた水性塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、塗料の分野では、有機溶剤系のものが主流であった。しかし、大気汚染防止、消防法上の規制、労働衛生等の観点から、水系のものが検討されている。例えば、特開平9-31413号公報には引張破断時強度が170kg/cm²以上、破断時伸びが250%以上のポリウレタン樹脂の水系エマルジョンを用いた自動車用水系塗料が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平9-31413号公報記載のポリウレタン樹脂は、耐水性が不十分であることが判明し、湿気や水分に暴露されるような雰囲気を用いられる塗料としては、その使用に限界があった。

【0004】本発明は、水性塗料のビヒクルに用いられるポリウレタン系エマルジョン、及び、柔軟で、密着性、耐水性に優れ、塗装時の作業性が良好な水性塗料を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は以下の(1)、(2)に示されるものである。

(1) (A) ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールから選択されるポリオール、(B) 鎖延長剤、(C) カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物、(D) 有機ポリイソシアネート、(E) 中和剤を反応させて得られるポリウレタン系ポリマーの水系エマルジョンであって、該水系エマルジョンの最低成膜温度が35℃未満であり、該ポリマーの測定温度25℃における乾式フィルムの鉛筆引っかかり値、引張試験における破断時の強度、伸びがそれぞれ、2B以下、1～12

0MPa、100～1500%であることを特徴とする水性塗料用ポリウレタン系エマルジョン。

【0006】(2) 前記(1)のポリウレタン系エマルジョンを用いた水性塗料。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のポリウレタン系エマルジョンに使用される(A)ポリオールは、ポリエーテルポリオール及び/又はポリカーボネートポリオールから選択されるものである。この(A)ポリオールの平均官能基数は2～4が好ましく、2～3が更に好ましい。また、数平均分子量は500～5,000が好ましく、1,000～3,000が更に好ましい。ポリオールの数平均分子量が下限未満の場合は、塗膜の柔軟性が不十分となりやすい。また、上限を越えると耐久性が不十分となりやすい。なお、ポリオールの数平均分子量は、平均官能基数と末端基定量法により求めた末端基量から算出したものである。

【0008】ポリエーテルポリオールは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、クオドロール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、シュクローズ、グルコース、フラクトース等の低分子ポリオール類、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トルエンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、キシリレンジアミン等の低分子ポリアミン類等のような活性水素基を2個以上、好ましくは2～3個有する化合物を開始剤として、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のようなアルキレンオキサイド類、メチルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、フェニルグリシジルエーテル等のアリールグリシジルエーテル類、テトラヒドロフラン等の環状エーテルモノマーの単品又は混合物から公知の方法により付加重合することで得られる。

【0009】ポリカーボネートポリオールとしては、前述のポリエーテルポリオールの開始剤に用いられる低分子ポリオールの1種類以上と、ジアルキルカーボネート、ジアルキレンカーボネート、ジフェニルカーボネートとのいずれかの脱アルコール反応、脱グリコール反応や脱フェノール反応から得られる。なお、前述のポリカーボネートポリオールとポリエステルポリオール(ポリラクトンポリオールを含む)とのエステル交換品も好適

に使用できる。

【0010】本発明に使用される(B)鎖延長剤としては、前述のポリエーテルポリオールを得る際の開始剤に用いられる化合物、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジプロパノールアミン等のアミノアルコール類が挙げられる。本発明で好ましい鎖延長剤は、炭素数2~15で、脂肪族ポリオール、脂環族ポリオール、脂肪族ポリアミン、脂環族ポリアミンである。

【0011】本発明に使用される(C)カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ポリアミンと酸無水物との反応物、ジメチロールプロピオン酸やジメチロールブタン酸を開始剤としたラクトン付加物等が挙げられる。本発明で好ましい(C)カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸である。

【0012】本発明に使用される(D)有機ポリイソシアネートとしては、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、ジベンジルジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(以後、HDIと略称する)、リジンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサヘチレン-1, 6-ジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサヘチレン-1, 6-ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(以後、IPDIと略称する)、シクロヘキシルジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート(以後、H₆XDIと略称する)、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート(以後、H₁₂MDIと略称する)、水素添加トリメチルキシリレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートがある。これらの有機ジイソシアネートは単独でも用いることができるし、混合物にして用いても良い。更には、これらのアダクト変性体、カルボジイミド変性体、アロファネート変性体、ビュレット変性体、ウレトジオン変性体、ウレトイミン変性体、イソシアヌレート変性体等の変性体も使用できる。これらの(D)有機ポリイソシアネートでは、塗料としたときの耐候性、密着性を考慮すると、HDI、IPDI、H₆XDI、H₁₂MDIが好ましい。

【0013】本発明に使用される(E)中和剤として

は、アンモニア、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-アミノ-2-エチル-1-プロパノール等の有機アミン類、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの無機アルカリ類等が挙げられるが、乾燥後の耐候性や耐水性を向上させるためには、熱によって容易に解離する揮発性の高いものが好ましく、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンが好ましい。また、これら中和剤は、それぞれ単独又は2種以上の混合物でも使用することができる。

【0014】なお、(D)中和剤は、ポリウレタン系ポリマーに導入されたカルボン酸と塩を形成することになる。カルボン酸塩導入量は、ポリウレタン系ポリマー中に0.05~1.5mmol/gであり、好ましくは、0.1~1.3mmol/gである。カルボン酸塩導入量が下限未満の場合は、ポリウレタン系ポリマーがうまく水中に分散しない。上限を越える場合は、乾燥後のポリウレタン系ポリマーの耐水性が不足する。なお、エマルジョンのpHは7.5~10.5が好ましく、8~10が更に好ましい。pHが7.5を下回る場合、ポリウレタン系ポリマーの水分散性が不十分となる。また、pHが10.5を越える場合は、加水分解反応により、経時でポリマーの分子切断が生じる場合がある。

【0015】なお、本発明におけるポリウレタン系ポリマーは、水分散能を持たせるために、親水基としてカルボン酸塩を分子鎖中に導入しているが、必要に応じて、スルホン酸塩、リン酸塩、ホスホン酸塩等のカルボン酸塩以外のアニオン性極性基、4級アンモニウム塩等のカチオン性極性基、エーテル基等のノニオン性極性基を導入してもよい。

【0016】本発明において、ポリウレタン系ポリマーを合成する際、必要に応じて、ポリエステルポリオール等の他のポリオールや反応停止剤を使用することができる。反応停止剤としてはモノアルコール類、モノアミン類があり、場合によってはアミノアルコール類も反応停止剤となりうる。また、フェニルイソシアネート、ブチルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート等のようなモノイソシアネートも反応停止剤として使用できる。

【0017】具体的なモノアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、2-エチルヘキサノール等がある。モノアミンとしては、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等の1級アミンや、ジエチルアミン、ジブチルアミン等の2級アミンがある。アミノアルコールとしては、モノエタ

ノールアミン、ジエタノールアミン等が挙げられる。

【0018】本発明に用いられるポリウレタン系ポリマーの製造方法としては、活性水素過剰の雰囲気中で反応させるワンショット法や、活性水素化合物と有機ジイソシアネートとをイソシアネート基過剰で反応させて、イソシアネート基末端プレポリマーを合成しておき、その後、活性水素化合物、特に鎖延長剤を反応させるプレポリマー法等、公知の方法にて合成できる。また、ポリウレタン系ポリマーを水と相溶する有機溶剤中で反応後、水を添加し、その後、有機溶剤を取り除く方法や、溶剤を使用しないでポリマーを合成し、強制的に水に分散や溶解させる方法でも得られる。なお、ポリウレタン系ポリマーに導入されたカルボン酸と(D)中和剤との塩形成時期はウレタン化反応の前後を問わない。

【0019】ワンショット法の場合、イソシアネート基／活性水素基のモル比は、0.5～1未満であり、好ましくは、0.8～1未満である。0.5未満の場合は、ポリウレタンポリマーの分子量が小さすぎるため、耐久性に欠ける。1以上の場合、ポリマーを合成する際、ゲル化が起こりやすくなる。

【0020】プレポリマー法の場合、プレポリマー合成時のイソシアネート基／活性水素基のモル比は、1.1～5.0であり、好ましくは1.5～4.0である。1.1未満の場合は、プレポリマーの分子量が大きくなりすぎて、その後の反応工程に進みにくくなる。5.0を越える場合は、密着性に乏しくなる。

【0021】本発明に用いられるポリウレタン系ポリマーのウレタン基濃度とウレア基濃度の総和は1.0～3.0mmol/g、好ましくは1.3～2.7mmol/gである。なお、ウレア基がポリマー中に存在しない場合は、ウレタン基濃度が1.0～3.0mmol/g、好ましくは1.3～2.7mmol/gとなる。ウレタン基濃度とウレア基濃度の総和が下限未満の場合は、塗膜の強度や硬度が不十分となりやすい。また、上限を越える場合は、塗膜の柔軟性や密着性が不十分となりやすい。

【0022】有機溶剤を用いる場合、使用できる有機溶剤としては、トルエン、キシレン、スワゾール(コスモ石油株式会社製の芳香族系炭化水素溶剤)、ソルベッソ(エクソン化学株式会社製の芳香族系炭化水素溶剤)等の芳香族系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶剤、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤が挙げられる。前記溶剤は

1種又は2種以上使用することができる。

【0023】本発明に使用するイソシアネート基末端プレポリマーや、ポリウレタン系ポリマーを合成する際の反応触媒としては、公知のいわゆるウレタン化触媒を用いることができる。具体的には、ジオクチルチンジラウレート等の有機金属化合物や、トリエチレンジアミン等の有機アミンやその塩等が挙げられる。ウレタン化時の反応温度は、10～100℃、好ましくは30～80℃である。

【0024】このようにして得られるポリウレタン系ポリマーの数平均分子量は、5,000以上が好ましく、特に10,000以上が好ましい。ポリウレタン系ポリマーの数平均分子量が5,000未満の場合は、耐久性に乏しくなる。なお、本発明において、ポリマーの数平均分子量は、ポリスチレン検量線によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法によって測定されるものである。

【0025】ポリウレタン系エマルジョンの平均粒径は10～3,000nmであり、好ましくは20～2,800nmである。平均粒径が上限を越える場合は、エマルジョンとして存在できなくなる。なお、この平均粒径とは、動的光散乱法にて測定した値をキュムラント法にて解析した値である。

【0026】ポリウレタン系エマルジョンの25℃における粘度は10～30,000mPa・sであり、好ましくは20～25,000mPa・sである。粘度が上限を越える場合は、塗料化や塗装が困難となりやすい。

【0027】本発明のポリウレタン系エマルジョンの最低成膜温度(以後、MFTと略称する)が35℃未満であり、好ましくは30℃以下である。MFTが35℃以上の場合、塗装時に加熱する必要が生じるため、作業性が悪くなりやすい。また、塗膜の柔軟性や密着性が不十分となりやすい。なお、MFTとは、エマルジョンのポリマー粒子が毛細管圧で、粒子から膜(フィルム)に変形する温度のことである。MFTより低い温度で成膜を試みても、粉末になるか、膜になっても割れてしまう。本発明におけるMFTの測定方法は、「室井宗一、高分子ラテックスの化学、高分子刊行会(1970)」に記載されている温度勾配板法である。

【0028】本発明におけるポリウレタン系ポリマーの、測定温度25℃における乾式フィルムの鉛筆引っかかり値は2B以下であり、好ましくは3B以下である。鉛筆引っかかり値がBより硬い場合は、塗膜の柔軟性が不足しやすく、また、塗装品に衝撃が加わった場合は、たやすく剥離しやすい。なお、鉛筆引っかかり値は、JISK5400(1990)の手かき法に準じた方法で測定した値である。

【0029】本発明におけるポリウレタン系ポリマーの、測定温度25℃における引張試験における破断時の強度は1～120MPaであり、好ましくは5～110

MPaである。また、伸びは100～1,500%であり、好ましくは110～1,400%である。破断時強度が上限を越える場合、及び破断時伸びが下限未満の場合は、塗膜の柔軟性が不十分となりやすい。また、逆の場合は、塗膜の耐久性が不十分となりやすい。なお、引張試験における引張速度は、200mm/分で測定した値である。

【0030】本発明におけるポリウレタン系ポリマーのガラス転移温度は、-100～30℃であり、好ましくは-80～20℃である。ガラス転移温度が下限未満の場合は、塗膜強度や塗膜硬度が不十分となりやすい。また、上限を越える場合は、密着性が不十分となりやすい。なお、ガラス転移温度は、動的粘弾性のE'（損失弾性率）が極大となる温度として測定される。動的粘弾性の測定条件は、昇温速度が2℃/分、周波数が35Hzである。

【0031】本発明のポリウレタン系エマルジョンには、必要に応じて水系システムで慣用される添加剤及び助剤を使用できる。例えば、顔料、ブロッキング防止剤、分散安定剤、粘度調節剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、無機及び有機充填剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、補強材、触媒等を添加することができる。

【0032】また、本発明のポリウレタン系エマルジョンは、他樹脂系のエマルジョンをブレンドして使用できる。例えば、アクリルエマルジョン、ポリエステルエマルジョン、ポリオレフィンエマルジョン、ラテックス等である。

【0033】本発明の水性塗料は、前述のポリウレタン系エマルジョン、及び、必要に応じて顔料や染料、固形分や粘度調整のための水、表面張力調整のためのイソプロパノールやN-メチルピロリドンのような有機溶剤、ブロッキング防止剤、分散安定剤、揺変剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、増粘剤、分散剤、界面活性剤、触媒、フィラー、滑剤、帯電防止剤、可塑剤等の添加剤からなり、これらを混合し、ボールミル、サンドグラインドミル等を用いて得られる。得られた塗料は、刷毛、スプレー等を用いて塗布される。なお、必要に応じて、塗布直前に硬化剤を添加して用いても良い。具体的な硬化剤としては、日本ポリウレタン工業製のアクアネ

ート100、200等のようなポリイソシアネート系の硬化剤がある。

【0034】

【発明の効果】本発明により、柔軟で、密着性、耐水性に優れ、塗装時の作業性が良好な水性塗料を提供することが可能となった。なお、本発明における水性塗料は、プラスチック用塗料として、特に性能を発揮するが、その他の基材、例えば金属や木工等にも好適に使用できる。

【0035】

【実施例】次に、本発明の実施例及び比較例について詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。特にことわりのない限り、実施例中の「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0036】〔ポリウレタン系エマルジョンの合成〕

実施例1

攪拌機、温度計、窒素シール管、冷却器のついた反応器に、アセトンを271部、ポリオール(1)を400.0部、NPGを10.4部仕込み、40℃にて均一に混合した。その後、IPDIを58.4部、DBTDLを0.072部仕込み、60℃で3時間反応させ、あらかじめアセトンが、322部、DMBAが74.3部、TEAが50.6部からなるカルボン酸塩溶液を仕込んで、更に60℃で2時間反応させて、イソシアネート基末端プレポリマー溶液を得た。このイソシアネート基末端プレポリマー溶液に、あらかじめIPAが148部、IPDAが38.3部、MEAが3.1部からなるアミン液を仕込み、1時間アミン延長反応させた。反応終了後、水を1136部仕込んで転相させ、その後、ロータリーエバポレーターにてアセトンとIPAを除去して、ポリウレタン系エマルジョンP-1を得た。P-1の固形分は40.0%、粘度は330cP(25℃)、平均粒径は60nm、MFTは0℃以下、数平均分子量は31,000であった。

【0037】実施例2～5、比較例1～3

表1に示す配合で、実施例1と同様にしてP-2～8を合成した。合成結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
有機溶剤 (部)								
アセトン	271	213	229	218	210	307	368	353
ポリオール (部)								
ポリオール (1)	400.0			400.0				
ポリオール (2)		400.0	400.0					
ポリオール (3)					400.0	400.0		
ポリオール (4)							400.0	
ポリオール (5)								400.0
ポリオール (6)								
ポリオール系鎖延長剤 (部)								
NPG	10.4					41.7		
有機ポリイソシアネート (部)								
IPDI	58.4		155.6		111.1	133.4		
H ₁₂ -MDI	206.6						503.7	
TDI		116.7						282.1
H ₆ -XDI				126.2				
ウレタン化触媒 (部)								
DBTDL	0.072	0.054	0.058	0.050	0.054	0.076	0.109	0.073
カルボキシル基含有有機溶剤 (部)								
アセトン	322	242	260	244	217	314	495	391
カルボキシル基及び活性水素基含有化合物 (部)								
DMBA	74.3			29.7		29.7	148.6	
DMPA		25.5	26.8		26.8			51.0
中和剤 (部)								
TEA	50.6	19.2	20.2	20.2	20.2	20.2	101.2	38.5
アミン液用有機溶剤 (部)								
IPA	148	114	122	115	107	155	216	167
アミン系鎖延長剤 (部)								
IPDA	38.3	42.9	46.0	38.3	15.3	30.7	79.7	128.7
反応停止剤 (部)								
MEA	3.1	3.4	3.7	3.1	1.2	2.4	6.4	10.3
分散媒 (部)								
水	1136	1354	928	876	1274	1174	2653	1997
ポリウレタン系エマルジョン	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8
ウレタン基濃度+ウレア基濃度 (mmol/g)	2.65	2.28	2.22	2.17	1.80	1.50	3.93	3.72
固形分 (wt%)	40.0	30.0	40.0	40.0	30.0	40.0	30.0	30.0
粘度 (mPa·s at 25℃)	330	5000	800	90	300	600	4000	100
平均粒径 (μm)	60	180	160	110	40	100	50	160
MFT (℃)	0℃以下	0℃以下	0℃以下	0℃以下	0℃以下	0℃以下	70℃以上	70℃以上
数平均分子量 (×10 ⁴)	3.1	2.1	2.1	2.4	5.6	3.0	2.2	1.0

【0039】実施例1～5、比較例1～3、表1において

ポリオール (1) : 1, 6-ヘキサンジオールとジエチルカーボネートから得られるポリカーボネートポリオール

数平均分子量=2,000、平均官能基数=2

ポリオール (2) : ポリ (オキシテトラメチレン) ポリオール

平均分子量=2,000、平均官能基数=2

ポリオール (3) : ポリオール (1) と、ジエチレングリコールとアジピン酸から得られる数平均分子量=2,000、平均官能基数=2のポリエステル (PES) とのエステル交換品

ポリオール (1) / PES=8/2 (重量比)

平均分子量=2,000、平均官能基数=2

ポリオール (4) : 3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸から得られるポリエステルポリオール

数平均分子量=3,000、平均官能基数=2

ポリオール (5) : 1, 6-ヘキサンジオールとジエチ

ルカーボネートから得られるポリカーボネートポリオール

数平均分子量=1,000、平均官能基数=2

ポリオール (6) : ポリ (オキシテトラメチレン) ポリオール

平均分子量=1,000、平均官能基数=2

NPG : ネオペンチルグリコール

IPDI : イソホロンジアミン

H₁₂-MDI : 水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート

TDI : 2, 4-トルエンジイソシアネート

H₆-XDI : 水素添加キシリレンジイソシアネート

DBTDL : ジブチルチンジラウレート

DMBA : ジメチロールブタン酸

DMPA : ジメチロールプロピオン酸

TEA : トリエチルアミン

IPA : イソプロパノール

IPDA : イソホロンジアミン

MEA :モノエタノールアミン

【0040】平均粒径測定装置：大塚電子（株）製 電気泳動光散乱系 ELS-800

MFT測定装置：高林理化（株）製 最低成膜温度測定装置

冷媒：エチレングリコール35%水溶液

雰囲気：乾燥空气中

数平均分子量測定装置：東ソー（株）製 HLC-8020

カラム：TSK gel G3000H及び4000H

【0041】P-1～8をキャストして乾燥させ、厚さ約40 μ mの乾式フィルムを作成し、各種物性を測定した。測定結果を表2に示す。

乾燥条件：80℃×20時間

【0042】物性測定項目：

引張試験

JIS K6301（1995）の4号ダンベルにて打ち抜いてサンプルを作成した。

引張物性測定装置：オリエンテック（株）製 テンシロン UTA-500

測定条件：引張速度＝200mm/分、測定温度＝25℃

ガラス転移温度

動的粘弾性におけるE'が極大となる温度をガラス転移温度とする。

動的粘弾性測定装置：オリエンテック（株）製 レオバイロン DDV-01FP

測定条件：昇温速度＝2℃/分、周波数＝35Hz

鉛筆引っかかり値

JIS K5400（1990）の手かき法に準じて測定

測定手順

サンプルを水平な台の上におき、約45度の角度で鉛筆を持ち、芯が折れない程度で、かつ、できるだけ強く押しつけながら試験者の前方に、約1cm/秒の速度で約1cm引かく。各濃度記号の鉛筆で5回試験し、擦り傷が2回以上つく鉛筆をそのサンプルの鉛筆硬度とする。

【0043】

【表2】

	ポリウレタン系 エマルジョン	引張物性 (@ 25℃)		ガラス転移温度 (℃)	鉛筆引っかかり値
		破断時強度(MPa)	伸び(%)		
実施例	1 P-1	3.6	210	-31	4B
	2 P-2	6.1	600	-71	5B
	3 P-3	5.8	440	-70	5B
	4 P-4	3.7	440	-25	4B
	5 P-5	7.2	500	-27	5B
比較例	1 P-6	4.2	420	-47	6Bより柔らかい
	2 P-7	2.0	50	-5	H
	3 P-8	3.0	130	-47	HB

【0044】[塗膜作成]

実施例6

実施例1で調製したP-1に、アクアネート100（自己乳化型ポリイソシアネート、日本ポリウレタン工業製）を全固形分に対して20部、キョウワノールM（造膜助剤 協和発酵工業製）を全固形分に対して15部を配合して、クリアー塗料を調製した。この塗料を用いて、ABS（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体）板、銅板にバーコーターで乾燥塗膜30～40 μ になるように塗装した後、80℃で20分間乾燥を行い、更に室温で5時間静置して塗装サンプルを得た。この塗装サンプルの評価結果を表3に示す。

【0045】実施例7～10、比較例4～6

P-1の代わりにP-2～8を用いて、表5に示す割合で配合し、クリアー塗料を調製した。これらの塗料を実施例6と同様の方法で塗装サンプルを得て、同様に評価した。塗装サンプルの評価結果を表3に示す。

【0046】塗膜評価項目：塗膜の密着性、柔軟性、耐水性

（密着性）密着性は、JIS K5400（1990）の付着性における基盤目テープ法に準じて測定した。

測定手順

ABS板に塗装したサンプルで、塗膜にカッターガイドを用いてカッターナイフで1mm四方の100個のマスマ目状に切れ込みを入れ、その上からセロハンテープで圧着し、その後瞬間的にはがし、塗膜のはがれ状態を見る。

評価

10：塗膜のはがれが認められない。

8：塗膜のはがれが0～5%。

6：塗膜のはがれが5～15%。

4：塗膜のはがれが15～35%。

2：塗膜のはがれが35～65%。

0：塗膜のはがれが65%以上。

（柔軟性）柔軟性は、JIS K5400（1990）の屈曲試験に準じて評価した。

測定手順

銅板に塗装したサンプルを直径2mmの心棒を取り付けた屈曲試験器の本体を開いて平面状にし、心棒との間に塗布面が心棒に対して外側になるようにサンプルを取り付け、直ちに心棒の回りに約1秒かけて約180度折り曲げる。その後、サンプルを取り出し、屈曲部の長辺からの両端約10mmずつを除いた残りの部分を目視により観察する。

評価

○：塗膜に割れ、ひび、はがれが認められない。

×：塗膜に割れ、ひび、はがれが認められる。

（耐水性）耐水性は、JIS K5400（1990）の耐水性試験に準じて測定した。

測定手順

ABS板に塗装したサンプルを脱イオン水に25℃で2週間浸漬させ、その後、サンプルを取り出して水を切り、目視にて表面状態を観察した。

評価

○：塗膜に、割れ、ひび、白化等が認められない。

×：塗膜に、割れ、ひび、白化等が認められる。

【0047】

【表3】

		ポリウレタン系 エマルジョン	密着性	柔軟性	耐水性
実施例	6	P-1	8	○	○
	7	P-2	10	○	○
	8	P-3	10	○	○
	9	P-4	8	○	○
	10	P-5	10	○	○
比較例	4	P-6	6	○	×
	5	P-7	4	×	○
	6	P-8	4	×	○